

012

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
23. APRIL 1953

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 874 304
KLASSE 120 GRUPPE 703
R 5627 IV d / 120

Dr. Karl Büchner, Duisburg-Hamborn
ist als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten

Verfahren zur katalytischen Wassergasanlagerung an ungesättigte
Kohlenwasserstoffe

Zusatz zum Zusatzpatent 854216

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 25. März 1951 an

Das Hauptpatent 837847 hat angefangen am 29. November 1949

Patentanmeldung bekanntgemacht am 21. August 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 12. März 1953

Im Patent 854 216 wurde vorgeschlagen, die katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte Kohlenstoffbindungen, insbesondere an olefinische Kohlenwasserstoffe, mit Katalysatoren durchzuführen, die aus wäßrigen Lösungen von Metallsalzen, insbesondere aus sauren Kobaltsulfatlösungen, bestehen. Neben den großen Vorteilen, welche diese Katalysatoren bei der Ausführung der Oxosynthese bieten, macht sich der Übelstand unangenehm bemerkbar, daß gegenüber von metallischen oder öllöslichen Katalysatoren die Reaktionsdauer erheblich verlängert ist.

Bei Verwendung eines reduzierten Kobalt-Magnesium-Kieselgurkatalysators ist die Wassergasanlagerung an ein 50%iges Olefin-Paraffin-Gemisch nach 15 bis

18 Minuten praktisch vollständig beendet. Mit einer wäßrigen Kobaltsulfat-Magnesiumsulfat-Lösung braucht man zur Durchführung der gleichen Umsetzung annähernd 60 Minuten.

Es wurde gefunden, daß sich auch mit wäßrigen Katalysatorlösungen die zur Durchführung der Oxoreaktion erforderliche Reaktionszeit erheblich verkürzen läßt, wenn der wäßrigen Katalysatorlösung oder dem zu verarbeitenden olefinischen Kohlenwasserstoffgemisch Mittel zugesetzt werden, welche die Oberflächenspannung herabsetzen. Besonders gut sind hierfür Alkylarylsulfonate oder Salze von aromatischen oder naphthenischen Sulfosäuren geeignet, wenn sie eine ausreichende Temperaturbeständigkeit aufweisen.

Während der Oxosynthese, die bis zu 200° erfordert, dürfen die zugesetzten oberflächenspannungsvermindernden Mittel sich nicht zersetzen.

Bei Verwendung der hauptsächlich in Frage kommenden Alkylarylsulfonate wird eine optimale Wirkung erreicht, wenn man je Liter der Katalysatorlösung 0,2 g Alkylarylsulfonat zusetzt.

Beispiel 1

Aus einem mit Eisenkatalysatoren gewonnenen Kohlenoxydhydrierungsprodukt wurde eine C₃-Fraktion abgetrennt, die folgende Kennzahlen aufwies:

Dichte $D_{20} = 0,740$
 Neutralisationszahl $NZ = 0$
 Esterzahl $EZ = 0$
 Hydroxylzahl $OHZ = 105$
 Carbonylzahl $COZ = 4$
 Jodzahl $JZ = 100$

Von dieser C₃-Fraktion wurden 1000 ccm mit 1000 ccm einer Katalysatorlösung vermischt, die 80 g Kobaltsulfat-Heptahydrat (CoSO₄ · 7 H₂O) und 160 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat (MgSO₄ · 7 H₂O) enthielt. Die Katalysatorlösung wurde vorher mit Oxalsäure auf einen p_H-Wert von 3,9 eingestellt.

Die Mischung aus Kohlenwasserstoff und Katalysatorlösung wurde bei 150 bis 160° und 150 bis 170 kg/qcm in einem mit magnetischem Rührwerk versehenen Druckgefäß 30 Minuten unter dauernder Zuleitung eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches behandelt.

Die Jodzahl der Reaktionsmischung war nach dieser Zeit auf 40 gefallen, was einer 60%igen Aufarbeitung der vorhandenen Olefine entsprach.

Wenn die gleiche C₃-Fraktion, die ungefähr 50 Volumprozent Olefine enthielt, vor der Umsetzung mit

steigenden Mengen eines Alkylarylsulfonats vermischt wurde, dann ergaben sich folgende Ergebnisse:

Sulfonatsatz g/l Katalysator- lösung	Jodzahl des Reaktionsproduktes	Olefinaufarbeitung in 30 Minuten
0,2	21	79%
0,5	22	78%
1,0	26	74%
1,5	28	72%
2,0	33	67%
3,0	39	61%
0	40	60%

Diese Zahlen lassen erkennen, daß die optimale Wirkung von zugesetzten Alkylarylsulfonaten bei einer Menge von 0,2 bis 0,5 Teilen Sulfonat je 1000 Raumteile Katalysatorlösung liegt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Wassergasanlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach Patent 854 216, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrigen Katalysatorlösung oder dem zu verarbeitenden olefinischen Ausgangsmaterial Mittel zugesetzt werden, welche die Oberflächenspannung herabsetzen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Mittel zur Herabsetzung der Oberflächenspannung Alkylarylsulfonate verwendet werden, vorzugsweise 0,5 bis 0,2 Teile Alkylarylsulfonat je 1000 Raumteile Katalysatorlösung.

K 38 766

TRANSLATION OF PART OF DE 874 304 (D12)

Example 1

From a carbon monoxide hydrogenation product obtained with iron catalysts a C_9 fraction was separated that had the following characteristic values:

Density	$D_{20} =$	0.740
Neutralization value	NV =	0
Ester value	EV =	0
Hydroxyl value	OHV =	105
Carbonyl value	COV =	4
Iodine value	IV =	100

1000 cm^3 of this C_9 fraction was mixed with 1000 cm^3 of a catalyst solution containing 80 g cobalt sulfate heptahydrate ($CoSO_4 \cdot 7 H_2O$) and 160 g magnesium sulfate heptahydrate ($MgSO_4 \cdot H_2O$). The catalyst solution was previously adjusted to a pH of 3.9 with oxalic acid.

The mixture of hydrocarbon and catalyst solution was treated in a pressure vessel having a magnetic agitator for 30 minutes at 150 to 160° and 150 to 170 kg/cm^2 with continuous feed of a carbon monoxide-hydrogen mixture. The iodine value of the reaction mixture had dropped to 40 after this time, corresponding to a 60% processing of the olefins present.

If the same C_9 fraction containing approx. 50 volume percent of olefins was mixed with increasing quantities of an alkyl aryl sulfonate before the reaction, the following results were obtained:

Sulfonate addition g/l catalyst solution	Iodine value of Reaction product	Olefin processing in 30 minutes
0.2	21	79%
0.5	22	78%
1.0	26	74%
1.5	28	72%
2.0	33	67%
3.0	39	61%
0	40	60%

These values indicate that the optimal effect of added alkyl aryl sulfonates is at a quantity of 0.2 to 0.5 parts of sulfonate per 1000 parts by volume of catalyst solution.